

パラジウムナノ粒子の合成過程における塩化パラジウム錯体の配位子置換反応

金山 雄斗

Yuto KANAYAMA

物質化学専攻修士課程 2年

1. はじめに

私は2018年9月12日～14日に東北大学川内キャンパス(仙台市)で行われた、日本分析化学会第67年會に参加し、「パラジウムナノ粒子の合成過程における塩化パラジウム錯体の配位子置換反応」をテーマにポスター発表を行いました。

2. 目的

Brust-Schiffrin法は、水溶液(W)と有機溶液(O)界面の場を利用した金ナノ粒子の代表的な合成法の1つである。先行研究で共同研究者らは、同法の反応過程を液液界面イオン移動ボルタンメトリー(VITIES)などを用いて詳細に調べ、塩化金酸イオン $[\text{AuCl}_4^-]$ 中の Cl^- が Br^- に置換して金ナノ粒子が生成することを明らかにした。

本研究では、Brust-Schiffrin法によるパラジウムナノ粒子の合成を検討した。その合成過程にともなう各種イオンの移動反応をVITIESと吸光度法を用いて調査し、得られた結果から、 $[\text{PdCl}_4^{2-}]$ の Cl^- と Br^- の置換反応について考察した。

3. 実験

【VITIES】Oとして、1,2-dichloroethane(DCE)を用いた。O中の支持電解質は、1 mM tetraoctylammonium tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borate($\text{TOA}^+\text{TFPB}^-$)を、W中には5 mM H_2SO_4 あるいは10 mM HCl をそれぞれ用いて測定した。

【吸光度法】パラジウムに対する臭化物イオン濃度を変化させ際に起こる配位子置換反応を得られた吸収スペクトルから評価した。

4. 結果

Fig. 1は、各支持電解質を含むW|DCE界面において、(1) W中に x mM K_2PdCl_6 あるいは、(2) DCE中に y mM TOABr を加えて測定したイオン移動ボルタモグラムである。約0.03 V付近から Br^- のDCEからWへの移動に起因する正電流波が、0.18 Vから $[\text{PdCl}_4^{2-}]$ のWからDCEへの移動に起因する負電流波がそれぞれ観察された。これは、DCE中の Br^- とW中の $[\text{PdCl}_4^{2-}]$ が界面で電気的中性を保ちながら自発的に交換することを示唆する。

ここで、 $[\text{AuCl}_4^-]$ の場合、5倍当量の Br^- があれば $[\text{AuCl}_4^-]$ のすべての Cl^- を Br^- に置換できる。そこで、 $[\text{PdCl}_4^{2-}]$ の Cl^- を全て Br^- に置換するために必要な Br^- の量を調べるために、0.02 mM $[\text{PdCl}_4^{2-}]$ を含むWに x mM NaBr を加えて吸収スペクトルを測定した。 NaBr の添加量が増すにつれ、 $[\text{PdCl}_4^{2-}]$ 由来の吸光度が減少し、 $[\text{PdBr}_4^{2-}]$ 由来と考えられる247 nm, 271 nm および332 nmに新たな吸収スペクトルが観察できた(Fig. 2)。この吸光度の結果から1:300の濃度条件が $[\text{PdBr}_4^{2-}]$ を調製するに最適であると考えられる。

次に、この条件をもとに塩化パラジウム錯イオンと由来と臭化パラジウム錯イオン由来のパラジウムナノ粒子を合成し、得られたナノ粒子を透過型電子顕微鏡で観察した(Fig. 3)。観察画像より、 $[\text{PdBr}_4^{2-}]$ 由来のナノ粒子の方が、 $[\text{PdCl}_4^{2-}]$ 由来の

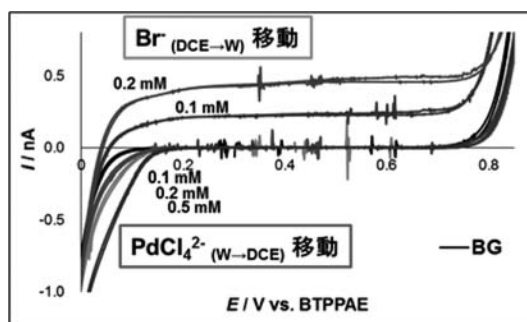


Fig. 1 $[\text{PdCl}_4^{2-}]$ と Br^- それぞれのイオン移動反応

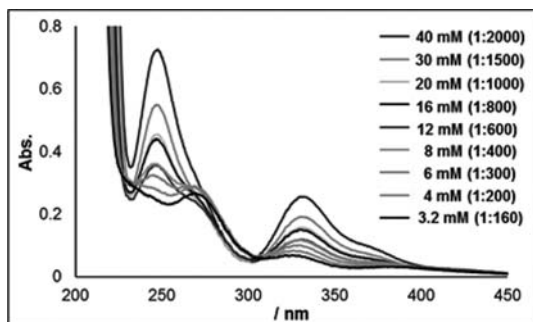


Fig. 2 $[\text{PdBr}_4]^{2-}$ 生成過程の吸光スペクトル変化

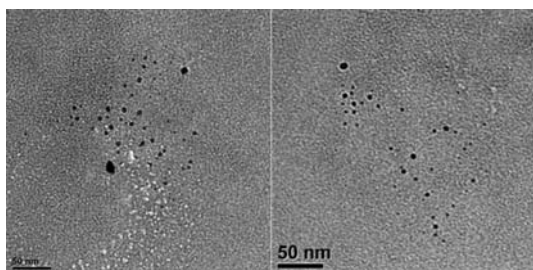


Fig. 3 $[\text{PdBr}_4]^{2-}$ および $[\text{PdBr}_4]^{2-}$ 由来のパラジウムナノ粒子の TEM 画像

ナノ粒子よりも粒径サイズが小さく、ばらつきが少ないことが分かった。以上の結果から、パラジウムナノ粒子の合成過程において、 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 中の Cl^- が Br^- へ配位子置換させることにより優位に働くことを明らかにした。

5. おわりに

今回、日本分析化学会第 67 年會に参加し、発表に対して多くの方々に質問や意見を頂くことができ、貴重な時間を過ごしました。学生最後の学会参加ということもあり、これまでのよりも落ち着いた発表ができ、より活発な意見交換を交わせたことに自身の成長を感じる学会となりました。また、ディスカッションを通して得た情報を今後の研究に活かしてまいります。

ご指導頂いた指導教員の糟野潤先生、共同研究者の量子科学技術研究開発機構の上原章寛先生、龍谷大学実験助手の今井崇人先生には深く御礼申し上げます。